

7

PHOTOCURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP2003015278**Publication date:** 2003-01-15**Inventor:** SUZUKI NORIKUNI**Applicant:** FUJIFILM ARCH CO LTD**Classification:**

- International: G03F7/004; C08F2/44; C08F291/00; G02B5/00; G02B5/20; G02F1/1335; G03F7/004; C08F2/44; C08F291/00; G02B5/00; G02B5/20; G02F1/13; (IPC1-7): G03F7/004; C08F2/44; C08F291/00; G02B5/00; G02B5/20; G02F1/1335

- European:**Application number:** JP20010198793 20010629**Priority number(s):** JP20010198793 20010629

Report a data error here

Abstract of JP2003015278

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocurable composition for a black matrix that suppresses the occurrence of local porphyritic abnormalities and marks of dropping on the surface of a coating film for a color filter and to provide a color filter having a high performance black matrix formed using the photocurable composition. **SOLUTION:** In the photocurable composition comprising an insulating carbon black, an alkali-soluble binder, a photocurable monomer, a reactor initiator and a solvent, a fluorine-containing nonionic surfactant and a polyoxyalkylene polystyryl phenyl ether are further contained.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-15278

(P2003-15278A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 4	G 0 3 F 7/004	5 0 4 2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A 2 H 0 4 2
			C 2 H 0 4 8
291/00		291/00	2 H 0 9 1
G 0 2 B 5/00		G 0 2 B 5/00	B 4 J 0 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-198793 (P2001-198793)

(22) 出願日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(71) 出願人 591221097

富士フイルムアーチ株式会社

東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

(72) 発明者 鈴木 徳国

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルムアーチ株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 カラーフィルター用塗布膜表面における局所斑状異常、滴下跡の発生が著しく軽減されたブラックマトリックス用光硬化性組成物、及びその光硬化性組成物を用いて形成された、優れた性能のブラックマトリックスを有するカラーフィルターを提供する。

【解決手段】 少なくとも絶縁性カーボンブラック、アルカリ可溶性バインダー、光硬化性モノマー、反応開始剤、及び溶剤を含有する光硬化性組成物において、更にフッ素含有非イオン系界面活性剤およびポリオキシアルキレンポリスチリルフェニルエーテルを含有することを特徴とする光硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】少なくとも絶縁性カーボンブラック、アルカリ可溶性バインダー、光硬化性モノマー、反応開始剤、及び溶剤を含有する光硬化性組成物において、更にフッ素含有非イオン系界面活性剤およびポリオキシアルキレンポリスチリルフェニルエーテルを含有することを特徴とする光硬化性組成物。

【請求項 2】基板上にブラックマトリックス、赤、緑、及び青の各色がモザイク状もしくはストライプ状に積層されてなるカラーフィルターにおいて、前記ブラックマトリックスが請求項 1 に記載の光硬化性組成物を塗布、乾燥、パターン露光、アルカリ現像により形成されたブラックマトリックスであることを特徴とするカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルターのブラックマトリックスを作製するに好適な光硬化性組成物及びそれを用いて形成されたカラーフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置などに使用されるカラーフィルターのブラックマトリックスは遮光性と絶縁性が必要であり、その双方を満たす素材として粒子表面を有機物で被覆した絶縁性カーボンブラックを使用している。特に、TF T 層と同じ側にブラックマトリックスを設ける液晶表示装置の場合、電界のリークなどの問題を考慮して絶縁性は高いものが要求される。遮光性が優れていることからブラックマトリックス用顔料にはカーボンブラックが使用されている。そして、絶縁性を高めるためにカーボンブラックの表面に一定の処理が施される。例えばストラクチャーなどの粒子構造を壊した後にカーボンブラックの一次粒子表面にグラフト化により有機物を化学的に結合したり、被膜形成性のポリマーで被覆したり様々な方法で有機物を付着させる方法で粒子の集まりである粉末としての電気抵抗を高め絶縁性にする手法が一般的に広く採用されている。例えば、特開平 11-323143 号では、遮光性感光性組成物として、樹脂で被覆されたカーボンブラック及び界面活性剤を含有する組成物を提案している。

【0003】尚、ブラックマトリックス作製に際してのカーボンブラックを含有する光硬化性組成物の塗布液の塗布方法としては、薄膜を均一に得ることができる点で、スピコート法が広く採用されている。その際、塗布液のレベリングを良好に保つために光硬化性組成物の溶剤としては通常比較的蒸発速度が遅い、沸点が高い 160℃以上のものが採用されるのが普通である。更に、カラーフィルターの製造コストの観点から乾燥時間を短縮するために、上記光硬化性組成物を塗布した後の乾燥には、通常、真空乾燥が行われる。しかしながら、この

乾燥工程では急速に溶剤成分が塗膜中から除去されるためか、しばしば塗膜表面が局部的に肌荒れのように粗くなる微小な塗膜形状の異常（レンコン状の異常、以後、局所斑状異常とも呼ぶ）が多数発生し、この局所部分では膜厚が変動し、パターン露光、アルカリ現像後も残膜となってカラーフィルターの機能を低下させてしまうという問題があった。また、スピコートする際に被コート基板上に塗布液を滴下して広がった液滴の界面後が塗布ムラ（滴下跡）となってしまいう問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の諸欠点を改良するためになされたもので、その目的はカラーフィルター用塗布膜表面における局所斑状異常、滴下跡の発生が著しく軽減されたブラックマトリックス用光硬化性組成物、及びその光硬化性組成物を用いて形成された、優れた性能のブラックマトリックスを有するカラーフィルターを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的は、下記構成によって達成された。

(1) 少なくとも絶縁性カーボンブラック、アルカリ可溶性バインダー、光硬化性モノマー、反応開始剤、及び溶剤を含有する光硬化性組成物において、更にフッ素含有非イオン系界面活性剤およびポリオキシアルキレンポリスチリルフェニルエーテルを含有することを特徴とする光硬化性組成物。

(2) 基板上にブラックマトリックス、赤色 (R)、緑色 (G)、及び青 (B) の各色画素がモザイク状もしくはストライプ状に積層されてなるカラーフィルターにおいて、前記ブラックマトリックスが上記 (1) に記載の光硬化性組成物を塗布、乾燥、パターン露光、アルカリ現像により形成されたブラックマトリックスであることを特徴とするカラーフィルター。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

〔1〕本発明で使用されるフッ素含有非イオン系界面活性剤は、好ましくは、パーフルオロアルキル基 (C_nF_{2n+1} 、 n は正の整数) を有する非イオン系界面活性剤である。この非イオン系界面活性剤は、通常、エチレンオキシド基 ($-C_2H_4-O-$) のような親水性基、及び／又はプロピレンオキシド基 ($-C_3H_6-O-$) のような親油性基を有している。

【0007】フッ素含有非イオン系界面活性剤として、例えば、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、N-アルキルフルオロオクタンスルホンアミドアルキルアクリレートとポリ (オキシアルキレン) アクリレートとの共重合体 (例えば、N-ブチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチルアクリレート 60% とポリ (オキシアルキレン) アクリレート 40% との共重合

体)を挙げることができる。市販されているものとしては、大日本インキ化学工業(株)製メガファックシリーズの界面活性剤(例えば、F-1420、F-144D、F-171、F-172、F-173、F-177、F-178A、F-178K、F-179、F-183、F-184、F-815)を挙げることができる。

【0008】カラーフィルターのブラックマトリックス用光硬化性組成物にあっては、黒色顔料成分の分散を良好とするための分散助剤として、通常イオン系界面活性剤が使用されているが、本発明のカラーフィルターのブラックマトリックス用光硬化性組成物においては、非イオン系界面活性剤の使用が望ましい。

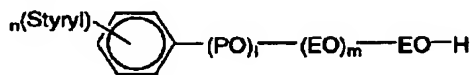
【0009】フッ素系界面活性剤の添加量は、通常固形分として0.05~10質量%、好ましくは0.1~5質量%である。

【0010】〔2〕本発明で使用されるポリオキシアルキレンポリスチリルフェニルエーテルとしては、例えば、下記一般式(A)及び(B)で表される化合物を挙げることができる。

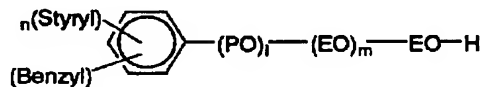
【0011】

〔化1〕

一般式(A)



一般式(B)

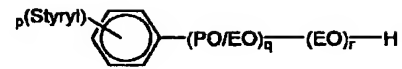


【0012】式中: Styrylは、 $\text{p h}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す。ここで、 p h はフェニル基である。Benzylは、 $\text{p h}-\text{CH}_2-$ を表す。ここで、 p h はフェニル基である。POは、プロピレンオキシド基($-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-$)を表す。このプロピレンは、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-$ のいずれでもよい。EOは、エチレンオキシド基($-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$)を表す。 n は1~3、 m は7~30、 l は0~10を表す。

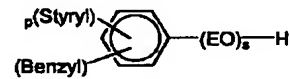
【0013】更に、下記一般式(G)及び(H)で表される化合物が特に好ましい。

〔化2〕

一般式(G)



一般式(H)



【0014】式中: Styryl、Benzyl、PO、EOは、式(A)及び(B)における同様のものである。 p は2又は3、 r は5~25、 s は8~30の整数をそれぞれ表す。(PO/EO) q は、上記POとEOとが共存し、POとEOの存在割合(モル比率)が0/10~10/1の範囲にあり、 q はPOとEOの合計個数を表し、5~20の整数を表す。

【0015】一般式A及びBにおいて; n は、1~3の整数、好ましくは1である。 m は、7~30、好ましくは8~20の整数である。 l は、0~10、好ましくは0~5の整数である。

【0016】一般式G及びHにおいて; p は、2又は3、好ましくは3である。 r は、5~25、好ましくは8~15の整数である。(PO/EO) q は、上記POとEOとが共存し、POとEOの存在割合(モル比率)が0/10~10/1の範囲、好ましくは2/8~5/5にあり、 q はPOとEOの合計個数を表し、5~20の整数、好ましくは5~15を表す。 s は8~30の整数、好ましくは15~25の整数である。

【0017】好ましい界面活性剤は下記化合物(A1)、(G1)、(H1)である。

(A1): 一般式Aにおいて、 n が1であり、 m が8~20の整数であり、 l が0~5の整数である化合物。

(G1): 一般式(G)において、 p が3、 r が7~15の整数、そして(PO/EO) q は、POとEOの存在割合(モル比率)が1/5~1/1の範囲にあり、 q は6~15の整数を表す化合物。

(H1): 一般式(H)において、 p が3、 s が10~25の整数である化合物。

【0018】さらに好ましい化合物は、下記化合物(A2)、(G2)、及び(H2)である。

(A2): 一般式Aにおいて、 n が1であり、 m が8~12の整数であり、 l が0である化合物。

(G2): 一般式(G)において、 p が3、 r が7~15の整数、そして(PO/EO) q は、POとEOの存在割合(モル比率)が1/4~1/2の範囲にあり、 q は10~15の整数を表す化合物。

(H2): 一般式(H)において、 p が3、 s が15~25の整数である化合物。

特に好ましい化合物は、上記化合物(A2)である。

【0019】これらのポリオキシアルキレンポリスチリルフェニルエーテルは、1種単独であるいは2種以上を

組み合わせて用いることができる。

【0020】上記のポリオキシアルキレンポリスチリルフェニルエーテルについて市販品としては、例えば、以下のものを挙げることができる。一般式Aで、nが1、mが12、lが0の化合物として、竹本油脂（株）製、商品名：パイオニンD6512、一般式Gで、pが3、(PO/EO) q : PO=2, EO=6, rが10の化合物として、竹本油脂（株）製、商品名：パイオニンD6112W、一般式Hで、pが3、sが10の化合物として、竹本油脂（株）製、商品名：パイオニンD6310、及び、一般式Hで、pが3、sが20の化合物として、竹本油脂（株）製、商品名：パイオニンD6320。

【0021】ポリオキシアルキレンポリスチリルフェニルエーテルは、本発明の組成物中に組成物全質量に対して0.05～10質量%含有されることが好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0022】尚、フッ素系界面活性剤とポリオキシアルキレンポリスチリルフェニルエーテルとの質量比としては、通常1:50～50:1であり、好ましくは1:10～10:1、特に好ましくは2:1～1:2である。

【0023】〔3〕絶縁性カーボンブラック
本発明における絶縁性カーボンブラックとは、例えば、カーボンブラック粒子表面に有機物が吸着、被覆または化学結合（グラフト化）していることなど、カーボンブラック粒子表面に有機化合物を有していることであり、そして、下記のような方法で粉末としての体積抵抗を測定した場合絶縁性を示すカーボンブラックのことである。

【0024】絶縁性カーボンブラックをベンジルメタクリレートとメタクリル酸がモル比で70:30の共重合体（質量平均分子量30,000）と20:80質量比となるように、プロピレングリコールモノメチルエーテル中に分散し塗布液を調製し、厚さ1.1mm、10cm×10cmのクロム基板上に塗布して乾燥膜厚3μmの塗膜を作製し、さらにその塗膜をオープン中で200℃で1時間熱処理した後に、JISK6911に準拠している三菱化学（株）製高抵抗率計、ハイレスターUP（MCP-HT450）で印加して、体積抵抗値を23℃相対湿度65%の環境下で測定する。そして、この体積抵抗値として、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特により好ましくは $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を示す絶縁性カーボンブラックが好ましい。

【0025】絶縁性カーボンブラックとして、例えば、特開平11-60988号、特開平11-60989号、特開平10-330643号、特開平11-80583号、特開平11-80584号、特開平9-124969号、特開平9-95625号で開示されている樹脂被覆カーボンブラックを使用することができる。

【0026】その他、カーボンブラックを適宜樹脂で被

覆したものでよい。カーボンブラックを樹脂（被覆樹脂）で被覆するには、カーボンブラックに被覆樹脂及び溶剤を加えてミルベースをつくり、それをフラッシング処理やニーダー、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、2本又は3本ロールミル、エクストルーダー、ペイントシェーカー、超音波、ホモジナイザーなどの方法により分散処理を行う。これらの処理方法は2つ以上組み合わせることも可能である。必要に応じてカーボンブラックを均一に分散させるため分散剤を用いることができる。

【0027】カーボンブラックとしては、例えば、三菱化学社製のカーボンブラック#2400、#2350、#2300、#2200、#1000、#980、#970、#960、#950、#900、#850、MCF88、#650、MA600、MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、IL30B、IL31B、IL7B、IL11B、IL52B、#4000、#4010、#55、#52、#50、#47、#45、#44、#40、#33、#32、#30、#20、#10、#5、CF9、#3050、#3150、#3250、#3750、#3950、ダイヤブラックA、ダイヤブラックN220M、ダイヤブラックN234、ダイヤブラックI、ダイヤブラックLI、ダイヤブラックII、ダイヤブラックN339、ダイヤブラックSH、ダイヤブラックSHA、ダイヤブラックLH、ダイヤブラックH、ダイヤブラックHA、ダイヤブラックSF、ダイヤブラックN550M、ダイヤブラックE、ダイヤブラックG、ダイヤブラックR、ダイヤブラックN760M、ダイヤブラックLP。キャンカーブ社製のカーボンブラックサーマックスN990、N991、N907、N908、N990、N991、N908。旭カーボン社製のカーボンブラック旭#80、旭#70、旭#70L、旭F-200、旭#66、旭#66HN、旭#60H、旭#60U、旭#60、旭#55、旭#50H、旭#51、旭#50U、旭#50、旭#35、旭#15、アサヒサーマル、デグサ社製のカーボンブラックColorBlack Fw200、ColorBlack Fw2、ColorBlack Fw2V、ColorBlack Fw1、ColorBlack Fw18、ColorBlack S170、ColorBlack S160、SpecialBlack 6、SpecialBlack 5、SpecialBlack 4、SpecialBlack 4A、PrintexU、PrintexV、Printex140U、Printex140V等を挙げることができる。

【0028】被覆樹脂としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

- 1) ポリオレフィン系ポリマー
ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン等
- 2) ジエン系ポリマー

ポリブタジエン、ポリイソプレン等

3) 共役ポリエン構造を有するポリマー

ポリアセチレン系ポリマー、ポリフェニレン系ポリマー
等

4) ビニルポリマー

ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルフェノール等

5) ポリエーテル

ポリフェニレンエーテル、ポリオキシラン、ポリオキセタン、ポリテトラヒドロフラン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアセタール等

6) フェノール樹脂

ノボラック樹脂、レゾール樹脂等

7) ポリエステル

ポリエチレンテレフタレート、ポリフェノールフタレインテレフタレート、ポリカーボネート、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等

8) ポリアミド

ナイロン-6、ナイロン66、水溶性ナイロン、ポリフェニレンアミド等

9) ポリペプチド

ゼラチン、カゼイン等

10) エポキシ樹脂及びその変性物

ノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールエポキシ樹脂、ノボラックエポキシアクリレート及び酸無水物による変性樹脂等

11) その他

ポリウレタン、ポリイミド、メラミン樹脂、尿素樹脂、
ポリイミダゾール、ポリオキサゾール、ポリピロール、
ポリアニリン、ポリスルフィド、ポリスルホン、セルロ
ース類等

【0029】より具体的にはカルボキシル基を含有するアクリル樹脂は、例えば、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、などのカルボキシル基を有するモノマーとスチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸クロライド、ベンジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N,Nジメチルアクリルアミド、N-メタクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、などの共重合成分を共重合させたポリマー

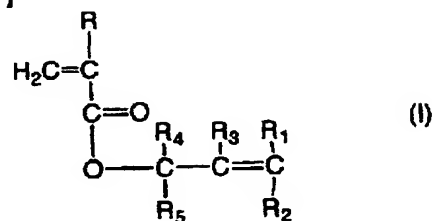
が挙げられる。中でも好ましいものは、構成モノマーとして少なくとも(メタ)アクリル酸あるいは(メタ)アクリル酸アルキルエーテルを含有するアクリル樹脂であり、さらに好ましくは(メタ)アクリル酸およびスチレンを含有するアクリル樹脂である。

【0030】また、これらの樹脂は樹脂側鎖にエチレン性二重結合を付加させることもできる。樹脂側鎖に二重結合を付与することにより光硬化性が高まるため、解像性、密着性をさらに向上させることができ好ましい。エチレン性二重結合を導入する合成手段として、例えば、特公昭50-34443、特公昭50-34444などに記載の方法等が挙げられる。具体的には、カルボキシル基や水酸基にグリシジル基、エポキシシクロヘキシル基および（メタ）アクリロイル基を併せ持つ化合物やアクリル酸クロライドなどを反応させる方法が挙げられる。例えば、（メタ）アクリル酸グリシジル、アリルグリシジールエーテル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジールエーテル、（イソ）クロトン酸グリシジールエーテル、（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸クロライド、（メタ）アリルクロライドなどの化合物を使用し、カルボキシル基や水酸基を有する樹脂に反応させることにより側鎖に重合基を有する樹脂を得ることができる。特に、（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレートを反応させた樹脂が好ましい。

【0031】また、少なくとも下記一般式〔I〕で表されるモノマーと少なくとも酸性基を有するモノマー（上記した共重合成分を挙げることができる。）との共重合反応によって得られるポリマーも使用することができる。

【0032】

【化3】



【0033】(式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基及びアリール基から選ばれた基である。)

ここで、ハロゲン原子の具体例としては、Cl、Br、Iなどが挙げられる。アルキル基としては、直鎖、分岐、又は環状であってもよく、メチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*tert*-ブチル基などが挙げられ、炭素数1~7のものが好ましい。アリール基としては、フェニル基、フリル基、ナフチル基などが挙げ

られる。

【0034】また、下記のような樹脂も用いることができる。線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、樹脂側鎖または主鎖にカルボキシ基あるいはフェノール性水酸基等の酸性基を有するものがアルカリ現像可能なため、公害防止の観点から好ましい。特にカルボキシ基を有する樹脂、例えば、アクリル酸（共）重合体、スチレン／無水マレイン酸樹脂、ノボラックエポキシアクリレートの酸無水物変性樹脂等は高アルカリ現像性なので好ましい。側鎖にカルボン酸を有するポリマーとしては、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号明細書に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等があり、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたものなども有用である。これらのなかでベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体やベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／および他のモノマーとの多元共重合体も好適である。この他に水溶性ポリマーとして、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニールピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニールアルコール等も有用である。また硬化皮膜の強度をあげるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテルなども有用である。これらのポリマーは任意な量を混合させることができる。

【0035】更には、下記のようなエポキシ樹脂も用いることができる。

- ①グリシジルアミン型エポキシ樹脂
- ②トリフェニルグリシジルメタン型エポキシ樹脂
- ③テトラフェニルグリシジルメタン型エポキシ樹脂
- ④アミノフェノール型エポキシ樹脂
- ⑤ジアミドジフェニルメタン型エポキシ樹脂
- ⑥フェノールノボラック型エポキシ樹脂
- ⑦オルソクレゾール型エポキシ樹脂
- ⑧ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂

【0036】上記の中で、被覆樹脂としては、種々のモノマーを選択し、溶解度と酸価をコントロールすることができるので、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸エステルの共重合体が好ましい。

【0037】これらの被覆樹脂のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定した質量平均分子量（重量平均分子量）の好ましい範囲は1000～300,000であり、より好ましくは3000～150,000であ

る。300,000を超えると現像性が低下する傾向がある。

【0038】分散剤には、上記被覆樹脂をそのまま用いるほか、後述するような分散剤が併用可能である。これらの分散剤は単独でも、また、複数組み合わせても使用可能である。分散処理によりカーボンブラック表面に樹脂が吸着されると同時にカーボンブラック粒子の凝集が破壊され粒径が微細化される。

【0039】本発明において、上記樹脂で被覆されたカーボンブラックの形態としては、粉末、ペースト状、ペレット状、ペースト状、シート状等が挙げられる。樹脂で被覆されたカーボンブラックの好ましい平均粒径は0.003～0.5μmの範囲であり、より好ましくは0.005～0.3μmの範囲であり、これにより本発明の種々の効果、特に現像性と画像再現性が一層優れるようになる。

【0040】分散剤としては、BYK社製のAnti-Terra-U、Disperbyk-160、161、162、163、ZENECA社製のSolspers 20000、24000GR、26000、28000、楠本化成社製のDA-703-50、NDC-8194 L、NDC-8203L、NDC-8257 L、KS-860、花王社製のホモゲナールL-18、L-1820、L-95、L-100、日本ペイント社製のVP5000、グッドリッチ社製のE5703P、ユニオンカーバイド社製のVAGH、東洋紡社製のUR8200、日本ゼオン社製のMR113、等の公知の分散樹脂を使用することができる。

【0041】また、フタロシアニン誘導体（市販品EFKA-745（森下産業製））；オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローNo.75、No.90、No.95（共栄社油脂化学工業製）、W001（裕商製）等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成製）、メガファックF171、F172、F173（大日本インキ製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068（旭硝子製）等のフッ素系界面活性剤；W004、W005、W017（裕商製）等のアニオン系界面活性剤；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー40

0、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450（以上森下産業製）、ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100（サンノブコ製）等の高分子分散剤；ソルスパース3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000などの各種ソルスパース分散剤（ゼネカ株式会社製）；アデカプルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123（旭電化製）およびイソネットS-20（三洋化成製）も挙げられる。

【0042】絶縁性カーボンブラックの添加量は、組成物中、通常10～60質量%、好ましくは20～55質量%、特に好ましくは25～50質量%である。

【0043】〔4〕次に、(B)アルカリ可溶性バインダーについて説明する。本発明の組成物においては、下記アルカリ可溶性の樹脂、グラフト共重合体をバインダーとして用いることができる。これらのアルカリ可溶性のバインダーとしては、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号明細書に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等があり、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたものなども有用である。特にこれらのなかでベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体やベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／および他のモノマーとの多元共重合体が好適である。この他に水溶性ポリマーとして、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニールピロリドンやポリエチレンオキシド、ポリビニールアルコール等も有用である。また硬化皮膜の強度をあげるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとエピクロルヒドリンのポリエーテルなども有用である。

【0044】また、特開平7-140654号に記載の2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フエノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート／ポリス

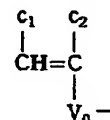
チレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

【0045】また、バインダーと顔料分散剤を兼ねるものとして、特開平10-254133号に記載の下記に示すようなグラフト共重合体を用いることができる。少なくとも、①下記一般式(IIa)及び(IIb)で示される重合体成分のうちの少なくとも1種を含有する重合体主鎖の、一方の末端のみに下記一般式(A)で示される重合性二重結合基を結合して成る、質量平均分子量 3×10^4 以下の一官能性マクロモノマー、②下記一般式(II)で示されるモノマー③四級アンモニウム塩モノマー、及び④下記一般式(IV)で表される無置換又は置換酸アミド基を少なくとも1つ分子中に有するモノマーとから少なくとも成る共重合体。

【0046】

〔化4〕

一般式(A)

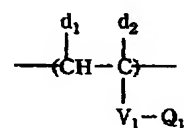


【0047】〔式(A)中、 V_0 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONHCOO}-$ 、 $-\text{CONHCONH}-$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{P}_3)-$ 又は $-\text{C}_6\text{H}_4-$ を表わす（ P_3 は、水素原子又は炭化水素基を表わす）。 c_1 、 c_2 は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭化水素基、 $-\text{COO}-\text{Z}'$ 又は炭化水素を介した $-\text{COO}-\text{Z}'$ （ Z' は水素原子又は置換されてもよい炭化水素基を示す）を表わす。〕

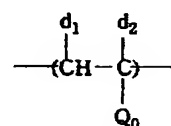
【0048】

〔化5〕

一般式(IIa)



一般式(IIb)



【0049】〔式(IIa)又は(IIb)中、 V_1 は、式(A)中の V_0 と同義である。 Q_1 は、炭素数1～18個の脂肪族基又は炭素数6～12個の芳香族基を表わ

10

20

30

40

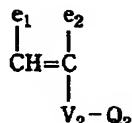
50

す。d₁、d₂ は、互いに同じでも異なってもよく、式 (A) 中の c₁、c₂ と同義である。Q₀ は -CN 又は -C₆H₅、-T を表わす。ここで T は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基又は -COOZ'' (Z'' はアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す) を表わす。]

【0050】

【化6】

一般式 (III)



【0051】〔式 (III) 中、V₂ は、式 (IIa) 中の V₁ と同義である。Q₂ は、式 (IIa) 中の Q₁ と同義である。e₁、e₂ は互いに同じでも異なってもよく、式 (A) 中の c₁、c₂ と同義である。〕

【0052】

【化7】

-CON(R₁)(R₂)

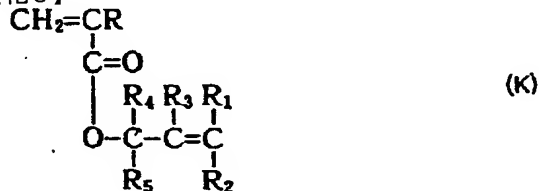
(IV)

【0053】〔式 (IV) 中、R₁、R₂ は各々同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素数 1~18 個の置換されてもよい炭化水素基を表し、また R₁ と R₂ が、-O-、-S-、-NR₃- (ここで R₃ は水素原子又は炭素数 1~12 個の炭化水素基を表す) を介して互いに結合して環を形成してもよい。〕

【0054】また、バインダーとして、特開平 10-20496 号公報に記載の下記ポリマーも用いることができる。そのポリマーは、下記一般式 (K) で示されるモノマーと少なくとも酸性基を有するモノマーとの共重合反応によって得られるポリマーである。

【0055】

【化8】



【0056】式 (K) 中、R は水素原子又はメチル基を表し、R₁~R₅ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はアリール基を表す。

【0057】上記バインダーは、好ましくは質量平均分子量が 1×10⁴ 以上の重合体が好ましく、より好ましくは質量平均分子量が 2×10⁴~5×10⁵ である。上記バインダーの組成物中の使用量は、組成物中の全固形分に対して 0.01~60 質量%が好ましく、より好ましくは 0.5~30 質量%である。

【0058】〔5〕本発明の組成物は、更に光硬化性モ

ノマーと反応開始剤を含有する。光硬化性モノマーとしては、好ましくは、少なくとも 1 個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で 100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物が挙げられる。反応開始剤としては、好ましくは、ハロメチルオキサジアゾール化合物、ハロメチル s-トリアジン化合物等の活性ハロゲン化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、チオキサントン化合物、3-アリール置換クマリン化合物、少なくとも一種のロフィン 2 量体が挙げられる。

10

【0059】光硬化性モノマーとして、少なくとも 1 個の付加重合可能なエチレン性不飽和基をもち、沸点が常圧で 100℃以上の化合物としては、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート; ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ヘキサンジオール (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (アクリロイルオキシプロピル) エーテル、トリ (アクリロイロキシエチル) イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後 (メタ) アクリレート化したもの、特公昭 48-41708 号、特公昭 50-6034 号、特開昭 51-37193 号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭 48-64183 号、特公昭 49-43191 号、特公昭 52-30490 号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートをあげることが出来る。更に、日本接着協会誌 Vol. 20、No. 7、300~308 頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。これらの光硬化性モノマーまたはオリゴマー

30

40

は、本発明の組成物が放射線の照射を得て接着性を有する塗膜を形成し得るならば本発明の目的および効果を損なわない範囲で任意の割合で使用できる。使用量は感光性組成物の全固形分に対し 5~90 wt%、好ましくは 10~50 wt% である。

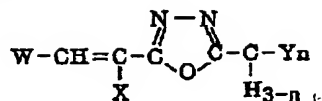
【0060】ハロメチルオキサジアゾールやハロメチル s-トリアジン等の活性ハロゲン化合物としては、特公昭 57-6096 号公報に記載の下記一般式 I V で示される 2-ハロメチル-5-ビニル-1, 3, 4-オキサジアゾール化合物が挙げられる。

【0061】

50

【化9】

一般式IV

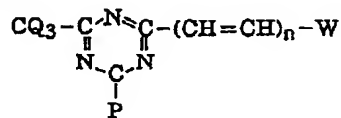


【0062】式(IV)中、Wは、置換された又は無置換のアリール基を、Xは水素原子、アルキル基又はアリール基を、Yは弗素原子、塩素原子又は臭素原子を、nは1～3の整数を表わす。具体的な化合物としては、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等が挙げられる。ハロメチル-s-トリアジン系化合物の光反応開始剤としては、特公昭59-1281号公報に記載の下記一般式Vに示されるビニル-ハロメチル-s-トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の下記一般式VIに示される2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-ハロメチル-s-トリアジン化合物及び下記一般式VIIで示される4-(p-アミノフェニル)-2, 6-ジ-ハロメチル-s-トリアジン化合物が挙げられる。

【0063】

【化10】

一般式V

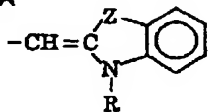


【0064】式(V)中、Q₃はBr, Cl, Pは-CQ₃、-NH₂、-NHR、-N(R)₂、-OR(ここで、Rはフェニル又はアルキル基)、Wは任意に置換された芳香族、複素環式核又は一般式VAで示されるもので、式VA中、Zは-O-又は-S-であり、Rは上記と同義である。

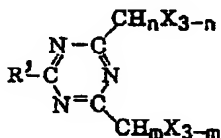
【0065】

【化11】

一般式VA



一般式VI



(9)

特開2003-15278

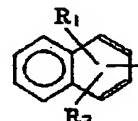
16

【0066】式(VI)中、Xは-Br, -Clを表し、m, nは0～3の整数で、R'は一般式VIAで示され、R₁はH又はOR。(R₂はアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール基)、R₂は-Cl, -Br又はアルキル、アルケニル、アリール、アルコキシ基を表す。

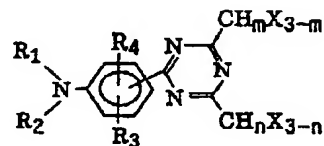
【0067】

【化12】

一般式VIA



一般式VII



【0068】式(VII)中、R₁, R₂は-H, アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、又は一般式VII A, VII Bで示される。R₃, R₄は-H, ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表す。X, Yは-Cl, -Brを示し、m, nは0, 1又は2を表す。

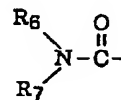
【0069】

【化13】

一般式VIIA



一般式VIIB

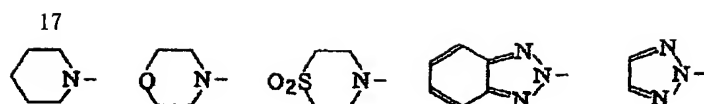


【0070】式VII A, VII B中、R₅, R₆, R₇はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。置換アルキル基及び置換アリール基における置換基の例としては、フェニル基等のアリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、カルボアリールオキシ基、アシル基、ニトロ基、ジアルキルアミノ基、スルホニル誘導体等が挙げられる。

【0071】式(VII)において、R₁とR₂がそれと結合せる窒素原子と共に非金属原子からなる異節環を形成してもよく、その場合、異節環としては下記に示されるものが挙げられる。

【0072】

【化14】



【0073】一般式Vの具体的な例としては、2，4-ビス（トリクロロメチル）-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン、2，4-ビス（トリクロロメチル）-6-（1-p-ジメチルアミノフェニル-1，3-ブタジエニル）-s-トリアジン、2-トリクロロメチル-4-アミノ-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン等が挙げられる。

【0074】一般式VIの具体的な例としては、2-（ナフト-1-イル）-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（4-メトキシ-ナフト-1-イル）-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（4-エトキシ-ナフト-1-イル）-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（4-ブトキシ-ナフト-1-イル）-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-〔4-（2-メトキシエチル）-ナフト-1-イル〕-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-〔4-（2-エトキシエチル）-ナフト-1-イル〕-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-〔4-（2-ブトキシエチル）-ナフト-1-イル〕-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（2-メトキシ-ナフト-1-イル）-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（6-メトキシ-5-メチル-ナフト-2-イル）-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（6-メトキシ-ナフト-2-イル）-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（5-メトキシ-ナフト-1-イル）-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（4，7-ジメトキシ-ナフト-1-イル）-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（6-エトキシ-ナフト-2-イル）-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（4，5-ジメトキシ-ナフト-1-イル）-4，6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン等が挙げられる。

【0075】一般式VIIの具体例としては、4-〔p-N，N-ジ（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔o-メチル-p-N，N-ジ（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔p-N，N-ジ（クロロエチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔o-メチル-p-N，N-ジ（クロロエチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔p-N-クロロエチルアミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-（p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル）-2，

6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔p-N，N-ジ（フェニル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔p-N-クロロエチルカルボニルアミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔p-N-（p-メトキシフェニル）カルボニルアミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔m-N，N-ジ（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔m-ブromo-p-N，N-ジ（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔m-クロロ-p-N，N-ジ（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔m-フロロ-p-N，N-ジ（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔o-ブromo-p-N，N-ジ（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔o-クロロ-p-N，N-ジ（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔o-フロロ-p-N，N-ジ（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔o-ブromo-p-N，N-ジ（クロロエチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔o-クロロ-p-N，N-ジ（クロロエチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔o-フロロ-p-N，N-ジ（クロロエチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔m-ブromo-p-N，N-ジ（クロロエチル）アミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔m-ブromo-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔m-クロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-〔m-フロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル〕-2，6-ジ（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-（o-ブromo-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル）-2，6-ジ

10

20

30

40

50

(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (o-クロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (o-フロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (m-プロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (m-クロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (m-フロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (o-プロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (o-クロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (o-フロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、等が挙げられる。

【0076】これら開始剤には以下の増感剤を併用することができる。その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-プロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9, 10-アントラキノ、2-エチル-9, 10-アントラキノ、2-t-ブチル-9, 10-アントラキノ、2, 6-ジクロロ-9, 10-アントラキノ、キサント、2-メチルキサント、2-メトキシキサント、2-メトキシキサント、チオキサント、ベンジル、ジベンザルアセトン、p- (ジメチルアミノ) フェニルスチリルケトン、p- (ジメチルアミノ) フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p- (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン (またはミヒラケトン)、p- (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や特公昭51-48516号公報記載のベンゾチアゾール系化合物が挙げられる。

【0077】3-アリール置換クマリン化合物は、下記一般式VIIIで示される化合物を指す。R₈は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~10のアリール基 (好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基) を、R₉は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、下記一般式VIII Aで示される基 (好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、一般式VIII Aで示される基、特に好ましくは一般式VIII Aで示される基) を表す。

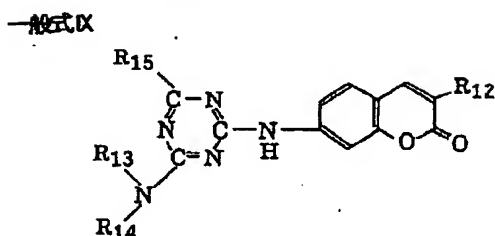
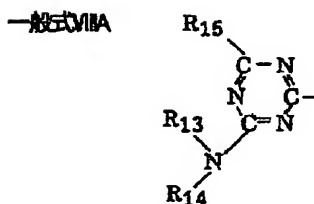
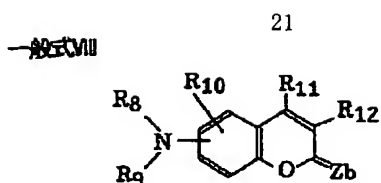
R₁₀、R₁₁ はそれぞれ水素原子、炭素数1~8のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のハロアルキル基 (例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチ

ル基など)、炭素数1~8のアルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、置換されてもよい炭素数6~10のアリール基 (例えばフェニル基)、アミノ基、-N (R₁₆) (R₁₇)、ハロゲン (例えば-C1、-Br、-F) を表す。好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基、-N (R₁₆) (R₁₇)、-C1である。R₁₂は置換されてもよい炭素数6~16のアリール基 (例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、クミル基) を表す。置換基としてはアミノ基、-N (R₁₆) (R₁₇)、炭素数1~8のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のハロアルキル基 (例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など)、炭素数1~8のアルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン (例えば-C1、-Br、-F) が挙げられる。R₁₃、R₁₄、R₁₆、R₁₇ はそれぞれ水素原子、炭素数1~8のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基) を表す。R₁₃とR₁₄及びR₁₆とR₁₇はまた互いに結合し窒素原子とともに複素環 (例えばピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピラゾール環、ジアゾール環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環等) を形成してもよい。R₁₅は水素原子、炭素数1~8のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のアルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、置換されてもよい炭素数6~10のアリール基 (例えばフェニル基)、アミノ基、N (R₁₆) (R₁₇)、ハロゲン (例えば-C1、-Br、-F) を表す。Zは=O、=Sあるいは=C (R₁₈) (R₁₉) を表す。好ましくは=O、=S、=C (CN)₂であり、特に好ましくは=Oである。R₁₈、R₁₉はそれぞれ、シアノ基、-COOR₂₀、-COR₂₁を表す。R₂₀、R₂₁はそれぞれ炭素数1~8のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のハロアルキル基 (例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など)、置換されてもよい炭素数6~10のアリール基 (例えばフェニル基) を表す。

【0078】特に好ましい3-アリール置換クマリン化合物は一般式IXで示される { (s-トリアジン-2-イル) アミノ } -3-アリールクマリン化合物類である。

【0079】

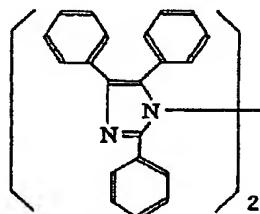
【化15】



【0080】ロフィン二量体は2個のロフィン残基からなる2, 4, 5-トリフェニルイミダゾリル二量体を意味し、その基本構造を下記に示す。

【0081】

【化16】



【0082】その具体例としては、2-(*o*-クロルフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*p*-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*p*-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体等が挙げられる。

【0083】本発明では、以上の開始剤以外に、他の公知のものも使用することができる。米国特許第2, 367, 660号明細書に開示されているビシナルポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2, 367, 661号および第2, 367, 670号明細書に開示されている α -カルボニル化合物、米国特許第2, 448, 828号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2, 722, 512号明細書に開示されている α

22

炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3, 046, 127号および第2, 951, 758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3, 549, 367号明細書に開示されているトリアリルイミダゾールダイマー/*p*-アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチロール-s-トリアジン系化合物。

【0084】開始剤の使用量はモノマーに対し、0.01~100質量%、好ましくは1~50質量%である。開始剤の使用量が0.01質量%より少ないと重合が進み難く、また、100質量%を超えると重合率は大きくなるが分子量が低くなり膜強度が弱くなる。

【0085】本発明の組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、本発明の樹脂以外的高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することかできる。

【0086】これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等のバインダーポリマー（A）以外的高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2, 2-チオビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；およびポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

【0087】また、放射線未照射部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、本発明の組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行うことができる。具体的には、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル

酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

【0088】本発明の組成物には以上の他に、更に、熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

【0089】本発明の組成物を調製する際に使用する溶剤としては、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソブチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、

【0090】3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチルなどの3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、

【0091】ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキシプロパン酸メチル、2-オキシプロパン酸エチル等；エーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコー

ルモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、

【0092】プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等；ケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等；芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン等が挙げられる。

【0093】これらのうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等が好ましく用いられる。

【0094】これら溶媒は、単独で用いてもあるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。本発明の組成物は、上記絶縁性カーボンブラック分散物、光硬化性モノマー、反応開始剤、さらに必要に応じて用いられるその他の添加剤を溶媒と混合し各種の混合機、分散機を使用して混合分散することによって調製することができる。溶媒は、組成物中の全固形分が、通常5〜50質量%、好ましくは10〜30質量%となるような範囲で使用される。

【0095】本発明の組成物は、基板に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して感光性組成物層を形成し（膜厚0.5〜2μm）、所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像することによって、着色されたパターンを形成する。この際に使用される放射線としては、特にg線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

【0096】基板としては、例えば液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラスおよびこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等が挙げられる。

【0097】現像液としては、本発明の組成物を溶解し、一方放射線照射部を溶解しない組成物であればいかなるものも用いることができる。具体的には種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。有機溶剤としては、本発明の組成物を調整する際に使用される前述の溶剤が挙げられる。

【0098】アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テト

10

20

30

40

50

ラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が 0.001~10 質量%、好ましくは 0.01~1 質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に、現像後、水で洗浄する。

【0099】ブラックマトリックスは、図 1 及び図 2 に示すように、TFT6 がある基板側の画素電極 5 間に形成される場合 (図 1) とカラーフィルター 8 の各画素 (赤 (R)、緑 (G)、青 (B)) 間に形成される場合 (図 2) とがある。本願発明の光硬化性組成物から形成されるブラックマトリックスは高抵抗であるので図 1 の*

ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (モル比 70/30、質量平均分子量約 30000)	5 g
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	5 g
2, 4-ビス (トリクロロメチル) -6- [3-プロモ-4-[N, N- ビス (エトキシカルボニルメチル) アミノ]フェニル] -1, 3, 5- トリアジン	1. 5 g
4, 4-ビスジエチルベンゾフェノン	0. 5 g
カーボンブラック分散液 (*1)	60 g
エチル-3-エトキシプロピオネート	30 g
一般式 (G) で表される界面活性剤 (*2)	0. 1 g
フッ素系非イオン性界面活性剤 (*3)	0. 1 g

【0101】*1) 先に説明した本発明の測定方法により体積抵抗値 $1.5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ を示した多官能エポキシ樹脂で被覆されたカーボンブラックの固形分濃度 23 質量%エチル-3-エトキシプロピオネート溶液
*2) 竹本油脂 (株) 製パイオニン D-6112W (H 30 LB: 11. 9)
*3) N-ブチルペルフルオロオクタンスルホンアミドエチルアクリレート 60% とポリ (オキシアルキレン) アクリレート 40% の共重合体

【0102】この感光性樹脂溶液を、1. 1mm 厚のコーニング社製無アルカリガラス 1737 を 360mm × 460mm にカットし 1 質量%水酸化ナトリウム水溶液にて洗浄した基板に、スピンコーターを用いて 1. 0 μm の膜厚となるようにポイントディスペンス法で塗布した。ついで減圧乾燥により 0. 5 Torr になるまで乾燥させたのち、100℃で 60 秒間加熱した。上記方法で得られた基板を、東芝ライテック社製ナトリウムランプで透過、及び反射光で観察すると塗膜は良好に作製されており、局所斑や滴下跡は発生していなかった。

【0103】(実施例 2) 実施例 1 においてパイオニン D-6112W を竹本油脂 (株) 製パイオニン D-6315 (一般式 (H) で表される化合物) で置き換えた以外は実施例 1 と同一の条件で塗膜を作製したところ、実施例 1 と同様に局所斑状異常や滴下跡は発生していなかった。

* ように画素電極間に形成される場合により効果的であり、電氣的な短絡による液晶表示の画質の低下を防止することができる。赤、緑、青の画素からなるカラーフィルターの形成に関しては、例えば、特開 2001-33616 号、特開 2000-29292 号、特開 11-323057 号に開示されているような従来の方法を用いることができる。

【0100】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

(実施例 1) まず下記組成の溶液を調液し、8 時間攪拌することにより感光性樹脂溶液を得た。

【0104】(比較例 1) 実施例 1 のような組成物から一般式 (B) で表される界面活性剤を除いた溶液を調液し、8 時間攪拌して感光性樹脂溶液を得た。この感光性樹脂溶液を実施例と同様の方法で塗布、減圧乾燥、加熱処理を行った後、東芝ライテック社製ナトリウムランプで透過、及び反射光で観察すると塗膜は良好に作製されておらず、レンコン状の局所斑が発生しており、また滴下跡が発生していた。

【0105】(比較例 2) 実施例 1 のような組成物からフッ素系非イオン性界面活性剤を除いた溶液を調液し、8 時間攪拌して樹脂溶液を得た。この感光性樹脂を実施例と同様の方法で塗布、減圧乾燥、加熱処理を行った後、東芝ライテック社製ナトリウムランプで透過、及び反射光で観察すると塗膜は良好に作製されておらず、レンコン状の局所斑が発生しており、また滴下跡が発生していた。

【0106】以上の実施例及び比較例から、本発明のブラックマトリックス形成材料は、レンコン状局所斑や滴下跡が発生せず、良好な塗膜が得られることが分かる。

【0107】

【発明の効果】本発明により、表面における微小形状異常、滴下跡の発生が著しく軽減されたブラックマトリックス用光硬化性組成物、及び、優れたブラックマトリックスを有するカラーフィルターを提供することができ

【図面の簡単な説明】

【図 1】 T F T 側にブラックマトリクスが設けられた液晶パネルを示す概念図である。

【図 2】 カラーフィルター側にブラックマトリクスが設けられた液晶パネルを示す概念図である。

【符号の説明】

1 液晶パネル

* 2、3 ガラス基板

4 液晶材料

5 画素電極

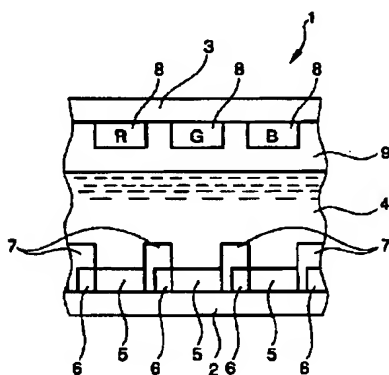
6 T F T

7 ブラックマトリクス

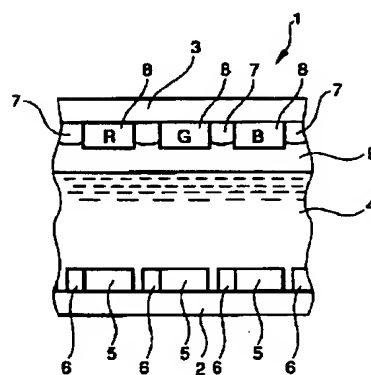
8 カラーフィルター

* 9 共通電極

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

G 0 2 B 5/20
G 0 2 F 1/1335

識別記号

1 0 1
5 0 5

F I

G 0 2 B 5/20
G 0 2 F 1/1335

テーマコード' (参考)

1 0 1 4 J 0 2 6
5 0 5

F ターム (参考) 2H025 AA18 AB13 AC01 AD01 BC13
BC42 CA00 CB13 CB14 CC04
CC11 FA17
2H042 AA09 AA15 AA26
2H048 BA11 BA47 BA48 BB44 BB46
2H091 FA02Y FA35Y LA15 LA18
4J011 PA03 PA69 PA70 PA78 PA83
PB22 PB25 PB40 PC02
4J026 AA02 AA43 AA45 AB19 AC15
AC23 AC35 AC36 BA27 BA28
BA30 BB01 DB02 DB09 DB36
GA07